

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.06.2004

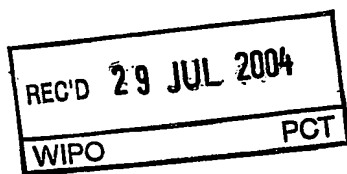
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月28日
Date of Application:

出願番号 特願2003-150608
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-150608]

出願人 大日本インキ化学工業株式会社
Applicant(s):

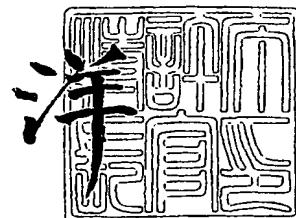


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 PX020669

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 18/42

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市鶴見区横堤 3 - 2 - 1 8

 【氏名】 北田 満

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府堺市鳳西町 1 - 8 0 - 1 - 6 0 7

 【氏名】 久場 一生

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府富田林市藤沢台 2 - 2 - 3 7 9

 【氏名】 玉木 淑文

【特許出願人】

 【識別番号】 000002886

 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088764

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 勝利

 【電話番号】 03-5203-7757

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008257

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0214178

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 水性ポリウレタン樹脂組成物
【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝40／60～100／0モル比からなる酸成分とポリオール成分より構成される水酸基価が10～350の芳香族ポリエステルポリオール（a-1）と有機ポリイソシアネート化合物（a-2）とを反応させて得られる、残存するイソシアネート基の含有量が樹脂固形分当たり0.1質量％以下のポリウレタン樹脂（A）と、水酸基価が20～500で分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物（B）とを、固形分質量比で（A）／（B）＝99／1～50／50の範囲で混合させ得られることを特徴とする水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】 芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝40／60～100／0モル比からなる酸成分とポリオール成分より構成される水酸基価が10～350の芳香族ポリエステルポリオール（a-1）と有機ポリイソシアネート化合物（a-2）と鎖伸長剤（a-3）とを反応させ得られる、残存するイソシアネート基の含有量が樹脂固形分当たり0.1質量％以下のポリウレタン樹脂（A）と、水酸基価が20～500で分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物（B）とを、固形分質量比で（A）／（B）＝99／1～50／50の範囲で混合させ得られることを特徴とする水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項3】 前記ポリウレタン樹脂（A）が、親水基として、アニオン性基、及び／又はアニオン・ノニオン性基を有する請求項1又は2記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項4】 前記ポリウレタン樹脂（A）が、カルボキシル基を0.5～6質量％の範囲で含有する請求項1～3の何れか一項記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項5】 前記分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物（B）が、芳香族ポリエステルポリオール、芳香族ポリエーテルポリオール、及びそれらの共重合体から選ばれる少なくとも一種である請求項1～4の何れか一項記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 6】 更に、架橋剤を含んでなる請求項 1～5 の何れか一項記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に水性コーティング剤や水性接着剤などのベース樹脂として有用な水性ポリウレタン樹脂組成物に関する。更に詳しくは、各種基材への密着性に優れ、且つ造膜性、耐ブロッキング性にも優れ、繊維や皮革基材の処理剤、水性コーティング剤、水性塗料、水性インキ、水性接着剤、あるいは集束剤等として有用な水性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来からポリウレタン樹脂は広範囲の用途で用いられてきたが、近年では、環境保全や生体への安全性の観点より、溶剤型製品から非溶剤型製品への移行の要望が市場において高まりつつある。

その中でも水性ポリウレタン樹脂は、各種原料の選択により軟質から硬質まで広範囲に樹脂の品質設計が可能であることから、例えば塗料分野、接着剤分野など多様な用途に利用されている。

しかしながら、硬質の水性ポリウレタン樹脂は、一般的に最低造膜温度（MFT、Minimum Filming Temperature）が高いために、均一な皮膜を形成することが難しく、最低造膜温度以上の温度条件にて加工する必要があった。そのため、硬質の水性ウレタン樹脂の用途は、インライン加工等の比較的高温での加工が可能な用途に限定されるために、低温条件での加工適性、基材との密着性、耐ブロッキング性などの性能バランスに優れる水性ポリウレタン樹脂組成物の開発が切望されていた。

【0003】

かかる問題を解決するために、例えば、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物から得られる高分子量体中にアンモニア若しくは有機アミンで中和されたペンダントカルボキシル基を有する水性ポリエステルウレタン樹脂組成

物（例えば、特許文献1。）が提案されている。しかしながら、かかる方法では、芳香族ポリエステルを使用することで、硬質の水性ポリウレタン樹脂を得ることができるが、ポリウレタン樹脂の高いガラス転移温度（以下 T_g ともいう）に起因して、常温では造膜せず、基材への密着性に劣るという問題がある。

そのため、常温あるいは 80°C 以下の比較的低温での乾燥条件が要求される場合は、一般的に有機溶剤を含有する溶剤型が使用されているが、有害性及び引火等の危険性の点から実質的に有機溶剤を含まず、低温での造膜性及び基材への密着性に優れる水性ポリウレタン樹脂組成物の開発が求められてきた。

【0004】

また、造膜助剤として、親水性の融合剤である沸点 $80\sim 270^{\circ}\text{C}$ のオキシアルキレングリコール誘導体を水性ポリウレタン樹脂（エマルジョン）に添加し、最低造膜温度（MFT）を低下させ、常温あるいは更に低温での造膜性を向上させるポリウレタン系エマルジョン被覆材組成物（例えば、特許文献2。）が提案されている。

しかしながら、常温あるいは 80°C 以下の比較的低温での乾燥条件を要求される場合、塗膜に有機液状物質が残留し、表面硬度が低下したり、耐摩耗性や耐ブロッキング性が低下するという問題や、造膜助剤の親水性が高いために十分に乾燥しないと耐水性の低下を引き起こす恐れがある。

【0005】

更に、基材への密着性を向上させる手法として、粘着付与剤（タッキファイアーともいう）を水性ポリウレタン樹脂と複合化する自己乳化型ウレタンエマルジョンの製造方法（例えば、特許文献3。）が提案されている。

かかる方法において、粘着付与剤の添加によるオレフィン基材への接着性の改良が記載されているが、一般的には粘着付与剤の添加により、樹脂の凝集力の低下による基材密着性は向上するものの、基材への密着性と耐ブロッキング性は不十分であり、更に粘着付与剤の多くは分子内に二重結合が残存している場合が多く、そのため経時変色を引き起こしたり、また、一般に極性の低い粘着付与剤は、ポリウレタン樹脂との相溶性が悪く、皮膜の透明性に劣るという問題がある。

【0006】

【特許文献 1】

特公平 8-22900 号公報 (第 1 頁左欄～第 2 頁右欄)

【特許文献 2】

特公昭 63-14748 号公報 (第 1 頁左欄～第 2 頁左欄)

【特許文献 3】

特開平 7-157527 号公報 (第 2 頁左欄請求項 1～第 2 頁右欄段落「0005」)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、低温での造膜性に優れ、且つ基材への密着性と耐ブロッキング性にも優れる水性ポリウレタン樹脂組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の芳香族ポリエステルポリオールと有機ポリイソシアネート化合物とを必須成分として反応させ得られるポリウレタン樹脂と、特定の構造を有する芳香族基を有し実質的に水不溶性である化合物とから得られる水性ポリウレタン樹脂組成物を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝40／60～100／0 モル比からなる酸成分とポリオール成分より構成される水酸基価が 10～350 mg KOH／g (以下単位略す。) の芳香族ポリエステルポリオール (a-1) と有機ポリイソシアネート化合物 (a-2) とを反応させて得られる残存するイソシアネート基の含有量が樹脂固形分当たり 0.1 質量% 以下のポリウレタン樹脂 (A) と、水酸基価が 20～500 で分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物 (B) とを、固形分質量比で (A)／(B)＝99／1～50／50 の範囲で混合させ得られることを特徴とする水性ポリウレタン樹脂組成物である。

尚、本発明で云う「水酸基価」とは、試料 1 g をアセチル化する際に、水酸基

と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数である。

【0010】

また、本発明は、芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝40／60～100／0モル比からなる酸成分とポリオール成分より構成される水酸基価が10～350の芳香族ポリエステルポリオール（a-1）と有機ポリイソシアネート化合物（a-2）と鎖伸長剤（a-3）とを反応させ得られる残存するイソシアネート基の含有量が樹脂固形分当たり0.1質量％以下のポリウレタン樹脂（A）と、水酸基価が20～500で分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物（B）とを、固形分質量比で（A）／（B）＝99／1～50／50の範囲で混合させ得られることを特徴とする水性ポリウレタン樹脂組成物である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

【0012】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝40／60～100／0モル比からなる酸成分とポリオール成分より構成される水酸基価が10～350の芳香族ポリエステルポリオール（a-1）と有機ポリイソシアネート化合物（a-2）とを反応させて得られる残存するイソシアネート基の含有量が樹脂固形分当たり0.1質量％以下のポリウレタン樹脂（A）と、水酸基価が20～500で分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物（B）とを、固形分質量比で（A）／（B）＝99／1～50／50の範囲で混合させ得られることを特徴とする。

また、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝40／60～100／0モル比からなる酸成分とポリオール成分より構成される水酸基価が10～350の芳香族ポリエステルポリオール（a-1）と有機ポリイソシアネート化合物（a-2）と鎖伸長剤（a-3）とを反応させ得られる残存するイソシアネート基の含有量が樹脂固形分当たり0.1質量％以下のポリウレタン樹脂（A）と、水酸基価が20～500で分子内に芳

香環を有し実質的に水不溶性である化合物 (B) とを、固形分質量比で (A) / (B) = 99 / 1 ~ 50 / 50 の範囲で混合させ得られることを特徴とする。

【0013】

本発明で使用するポリウレタン樹脂 (A) は、従来公知の方法により、高分子量ポリオールと、低分子量ポリオール又はポリアミンに代表される鎖伸長剤 (a-3) から選ばれる少なくとも一種の活性水素を有する化合物 (以下、活性水素含有化合物という) と、有機ポリイソシアネート化合物 (a-2) とを反応させて得られる。

尚、本発明でいう高分子量ポリオールとは、数平均分子量 (以下 M_n という) 300 以上のものをいい、低分子量ポリオールとは分子量 300 未満のものをいう。

【0014】

ポリウレタン樹脂 (A) の製造に使用される高分子量ポリオールの水酸基価は、好ましくは 10 ~ 350 の範囲であり、より好ましくは 20 ~ 300 の範囲である。高分子量ポリオールの水酸基価がかかる範囲であれば、得られるポリウレタン樹脂の凝集力が好適になり、耐熱性と耐ブロッキング性に優れる。

【0015】

上記高分子量ポリオールとしては、例えば、何れも数平均分子量 300 以上である、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられ、これら高分子量ポリオールを単独あるいは 2 種以上の混合物あるいは共重合体として使用しても構わない。特に、幅広い基材に対応可能な接着性と価格を考慮した場合、ポリエステルポリオールが好ましく、中でも優れた接着性と耐熱性を有する芳香族ポリエステルポリオール (a-1) がより好ましい。

上記ポリエステルポリオールは、公知慣用のポリカルボン酸類あるいはそれらの諸反応性誘導体と公知慣用の種々のポリオール化合物を公知慣用の方法で反応させることにより調整することができ、特に限定はしない。

【0016】

本発明で使用するポリウレタン樹脂 (A) の水酸基価が 10 ~ 350 の芳香族

ポリエステルポリオール (a-1) を構成する酸成分は、芳香族ポリカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス (フェノキシ) エタン-p, p'-ジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸及びそれらの酸無水物あるいはエステル形成性誘導体、p-ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体、及び5-スルホイソフタル酸等のスルホン酸基含有芳香族ポリカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体もしくはその金属塩が挙げられ、また、脂肪族ポリカルボン酸 (脂環族ポリカルボン酸も含む) としては、例えばコハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びそれらの無水物あるいはエステル形成性誘導体が挙げられる。これら芳香族ポリカルボン酸類、脂肪族ポリカルボン酸類は単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

【0017】

また、環状エステルも使用可能であり、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等を付加させたポリエステルポリオールであっても構わない。

【0018】

水酸基価が10～350の芳香族ポリエステルポリオール (a-1) を構成するポリオール成分とは、水酸基を2個以上有する化合物であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、2-ブチルー2-エチルー1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環族ジオール、ビスフェノールA、ヒドロキ

ノン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等の芳香族ジオール、また多官能成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。これらポリオール成分は単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

また、一部メタノール、エタノール、ブタノール等のモノアルコールも高分子量化を阻害しない範囲で使用しても構わない。

【0019】

また、ポリエーテルポリオールとして特に代表的なものを例示すると、活性水素原子（反応性水素原子）を有する化合物の存在下に、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、又はエピクロルヒドリンなどのような種々の三員環もしくは四員環のエーテル化合物の単独或いは2種以上の混合物を開環重合して得られる重合体である。

上記のようなポリエーテルポリオールの代表例としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。これらポリエーテルポリオールは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

また、一部メタノール、エタノール、ブタノール等のモノアルコールにてブロック化されたポリエーテルモノオールについては、高分子量化を阻害しない範囲で使用しても構わない。

【0020】

更に、ポリカーボネートポリオールとして特に代表的なものを例示すると、例えば1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリテトラメチレングリコール等のようなジオール類と、ジメチルカーボネート等によって代表されるようなジアルキルカーボネート或いはエチレンカーボネート等によって代表されるような環式カーボネートとの反応生成物等が挙げられる。これらポリカーボネートポリオールは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

【0021】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物を構成するポリウレタン樹脂 (A) を調整するに際して、高分子量ポリオールとして、芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝40／60～100／0モル比からなる酸成分とポリオール成分より構成される水酸基価が10～350の範囲の芳香族ポリエステルポリオール (a-1) を使用することが好ましいが、芳香族ポリエステルポリオール以外的高分子量ポリオールとして、例えば、脂肪族ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールを、芳香族ポリエステルポリオール (a-1) ／芳香族ポリエステルポリオール以外的高分子ポリオール＝100／0～60／40質量比の範囲で使用しても構わない。かかる範囲で芳香族ポリエステルポリオールを高分子量ポリオールとして使用すれば、基材への密着性、耐溶剤性及び耐ブロッキング性に優れる水性ポリウレタン樹脂組成物が得られる。

【0022】

ポリウレタン樹脂 (A) は、前述の如く、従来公知の方法により、前述の高分子量ポリオールと有機ポリイソシアネート化合物 (a-2) を用いて得ることができる。

【0023】

次に、有機ポリイソシアネート化合物 (a-2) について説明する。

本発明で使用する有機ポリイソシアネート化合物 (a-2) とは、下記一般式 [1] で示されるような化合物である。



(但し、一般式 [1] 中の R^1 は任意の有機基であり、 $n \geq 2$ である。)

【0024】

上記有機ポリイソシアネート (a-2) としては、公知のものが何れも使用できるが、その中で特に代表的なものを例示すると、例えば1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ないしは1, 4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリ

リメチルシクロヘキサン（別名イソホロンジイソシアネート；IPDI）、ビスー（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン（別名；水添MDI）、2-ないし4-イソシアナトシクロヘキシル-2'-イソシアナトシクロヘキシルメタン、1, 3-ないし1, 4-ビスー（イソシアナトメチル）-シクロヘキサン、ビスー（4-イソシアナト-3-メチルシクロヘキシル）メタン、1, 3-ないしは1, 4- α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 2'-、2, 4'-ないしは4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン（MDI）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-ないしはm-フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、またはジフェニル-4, 4'-ジイソシアネートなどが挙げられる。

これらの中でも、とりわけ機械的強度に優れる点からは芳香族ジイソシアネート化合物の使用が望ましく、また、とりわけ耐光性に優れる点からは脂肪族ないしは脂環族ジイソシアネート化合物の使用が望ましい。

また、接着性を阻害しない範囲で2官能を越えるポリイソシアネート化合物を併用しても構わない。

【0025】

ポリウレタン樹脂（A）の固形分に対する有機ポリイソシアネート化合物の含有量は、好ましくは8～30質量%の範囲である。該有機ポリイソシアネート含有量がかかる範囲内であれば、ウレタン分子の凝集力が好適となり、ブロッキングを生じ難くなるので好ましい。

また、本発明で、ポリウレタン樹脂（A）の樹脂固形分中に残存するイソシアネート基の含有量が樹脂固形分当たり0.1%以下であれば、水酸基価が20～500で分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物（B）は、ポリウレタン樹脂（A）と反応することなく混合でき、低温造膜性の向上が可能となる。

【0026】

更に、本発明で使用するポリウレタン樹脂（A）は、水酸基価が10～350の芳香族ポリエステルポリオール（a-1）と有機ポリイソシアネート化合物（

a-2) と鎖伸長剤 (a-3) とを反応させ得てもよい。

かかる鎖伸長剤 (a-3) としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ヒドロキノン等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等のポリオール類、あるいはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミン、ジアミノシクロヘキシルメタン等のジアミン類、ジエチレントリアミン等のポリアミン、及びヒドラジン、ヒドラジン誘導体、更に分子内にアミノ基とアルコール性の水酸基を持つアミノアルコールも使用することができ、そのような化合物としては、例えばエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、N-メチルジイソプロパノールアミン、N-エチルジエチレンアミン、N-エチルジイソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

【0027】

本発明において、鎖伸長剤 (a-3) の使用量は、ポリウレタン樹脂 (A) の固形分に対して、好ましくは25質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下である。鎖伸長剤の使用量がかかる範囲にあれば、ポリウレタン樹脂の凝集力を高め、高分子量化による一層の耐熱性の向上が可能となる。

【0028】

本発明で用いるポリウレタン樹脂 (A) は、親水基として、アニオン性基、及び／又はアニオン・ノニオン性基を有することが好ましい。

上記アニオン性基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸

基などが挙げられる。

上記アニオン・ノニオン性基としては、例えば、前述のアニオン基に加えて、ポリエーテル鎖内に導入されたエチレンオキシド単位を含んでなる末端官能基の水酸基が1価～3価までのポリエーテルアルコールを親水基としてポリウレタン樹脂（A）中に含むことが挙げられる。

上記の親水基の中でも、耐水性の点で、カルボキシル基が特に好ましい。

【0029】

ポリウレタン樹脂（A）中にカルボキシル基を導入する方法としては、従来公知のいかなる方法でもよく、特に限定はしないが、例えば、1）一般式〔2〕で表される化合物をポリエステルを合成する際にグリコール成分として共重合して得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを使用する方法、2）一般式〔2〕で表される化合物を開始剤として ϵ -カプロラクトン、あるいは γ -バレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを使用する方法、あるいは、3）鎖伸長剤として一般式〔2〕で代表されるカルボキシル基含有鎖伸長剤を用いる方法等が使用される。

また、上記の方法1）～3）以外のカルボキシル基の導入方法としては、例えば、2個のカルボキシル基含有芳香族ジアミンを鎖伸長剤として使用する方法（特許文献4）、ポリヒドロキシル化合物とジカルボン酸無水物とからの半エステルを鎖伸長剤として使用する方法（特許文献5）、イソシアネート末端プレポリマーに過剰のポリアルキレンポリアミンを反応させてポリウレタンウレアポリアミンとした後、無水トリメリット酸を付加させる方法（特許文献6）、多価アルコールと多価塩基酸から高酸価のポリエステル中間体を合成し、ヒドロキシル基の当量以下のポリイソシアネートと反応させる方法（特許文献7）等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。

【0030】

【特許文献4】

特公昭52-3438号公報（第1頁～第2頁）

【特許文献5】

特開昭57-165420号公報（第1頁～第6頁）

【特許文献 6】

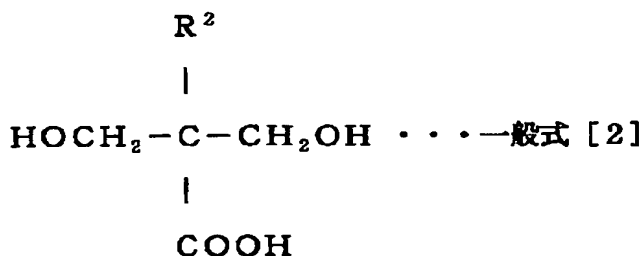
特公昭 53-7479 号公報 (第 1 頁～第 4 頁)

【特許文献 7】

特公昭 52-40677 号公報 (第 1 頁～第 4 頁)

【0031】

【化 1】



【0032】

(式中 R^2 は 1～3 個の炭素原子を有するアルキル基)

【0033】

本発明で使用する一般式 [2] で表される化合物としては、例えば、2, 2'-ジメチロールプロピオン酸、2, 2'-ジメチロールブタン酸、2, 2'-ジメチロール酪酸、2, 2'-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。これらは単独使用でもよく 2 種以上を併用してもよい。

【0034】

前記一般式 [2] で表される化合物の使用量は、安定な水性ポリウレタン樹脂組成物を得ると同時に、乾燥後の皮膜に優れた耐水性、並びにコーティング層及び接着層 (アンカーコート層) 上に被覆される各種被接着体に対する優れた接着性を付与するために重要な因子であり、得られるポリウレタン樹脂中に結合したカルボキシル基の含有量は、ポリウレタン樹脂 (A) の樹脂固形分に対して、好ましくは 0.5～6 質量% の範囲であり、より好ましくは 1～4 質量% の範囲である。ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基の含有量がかかる範囲内であれば、耐水性を損なうことなく、粒子安定性に優れる。

【0035】

ポリウレタン樹脂 (A) に含まれるカルボキシル基を中和するための中和剤と

しては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン等の有機アミン、モノエタノールアミン等のアルカノールアミン、ピリジンやモルホリン等の環状塩基、NaやK、Li、Ca等の金属塩基から選ばれる少なくとも1種の中和剤を使用することができる。中でも、熱によって容易に解離し易く揮発性の高いアンモニア、トリエチルアミン等の有機アミンが好ましい。

【0036】

本発明で使用するポリウレタン樹脂(A)は、従来公知の如何なる方法によっても製造が可能であるが、例えば、イソシアネートに対して不活性であり且つ親水性を有する有機溶剤中で、前記一般式[2]のカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを有機ポリイソシアネート化合物(a-2)と必要に応じて鎖伸長剤(a-3)と反応させ、あるいは、特定の高分子量ポリオールと前記一般式[2]のカルボキシル基含有化合物を鎖伸長剤として、あるいは前記一般式[2]にラクトン類を付加して得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオール、及び必要に応じて鎖伸長剤(a-3)と反応させウレタン化した後、アンモニア、有機アミンなどの中和剤で中和して水性化(必要に応じて脱溶剤して)させることにより製造される。

また、上記有機ポリイソシアネート化合物(a-2)との反応の際、イソシアネート基の当量を活性水素原子に対して過剰にすることによりカルボキシル基含有イソシアネート末端プレポリマーとした後、水中で鎖伸長させると同時に中和して水性化させることによっても得られるし、あるいは該カルボキシル基を塩基で中和して水性化した後、鎖伸長させることによっても得られる。

但し、本発明で言う水性化とは、樹脂を水中に安定的に溶解もしくは分散させることを意味する。

【0037】

また、上記ウレタン化反応において、ゲル化防止のために、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、1,3-ブタンジオール等のグリコール類等の反応停止剤を使用することもできる。

【0038】

次いで、本発明で使用する分子内に芳香環を有する実質的に水不溶性である化合物 (B) としては、芳香族ポリエステルポリオール、芳香族ポリエーテルポリオール、それらの共重合体から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

上記の化合物 (B) は、耐水性の点から、分子内に芳香族基を必須として有し実質的に水に不溶であり、また、ポリウレタン樹脂 (A) との相溶性に優れ、幅広い種類の基材に対する密着性、耐水性、耐ブロッキング性に優れる。

【0039】

本発明でいう「実質的に水に不溶の化合物」とは、水中へ溶解、あるいは分散するのに十分なイオン基量、及び／またはノニオン基量を含まない化合物のことを云う。ここで云うイオン基の種類としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、3級アンモニウム基に代表されるイオン基が挙げられる。また、ノニオン基としては、繰り返し単位が 5 以上のエチレンオキシド〔 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$; $n=5$ 以上〕を含んでなる基を云う。

これら親水基の含有量としては、イオン基量として、樹脂固形分当たり好ましくは 50 mmol/kg 以下、より好ましくは 30 mmol/kg 以下であり、ノニオン基量としては樹脂固形分当たり好ましくは 2 質量% 以下、より好ましくは 1 質量% 以下である。親水基量がかかる範囲であれば、親水性が抑制され、皮膜を形成した後も耐水性の低下を抑制することが可能となる。

【0040】

本発明では、ポリウレタン樹脂 (A) と水酸基価が 20～500 で分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物 (B) とを反応させることなく混合させるが、本発明で「反応させることなく混合させる」とは、実質的に水不溶性である化合物 (B) が、該ポリウレタン樹脂 (A) と共重合していない形態でポリウレタン樹脂に包含され、分離及び沈降することなく安定な水分散体の形態を保持している状態をいう。

【0041】

分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物 (B) は、水酸基価が、好ましくは 20～500 の範囲であり、より好ましくは 30～400 の範囲である。化合物 (B) の水酸基価がかかる範囲であれば、耐ブロッキング性を阻害す

ることなく、ポリウレタン樹脂の凝集力を緩和できるため、低温での造膜性が向上する。

また、後述の如く、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物に架橋剤を使用した場合、水酸基が反応基となるため、より一層の耐水性及び耐熱性の向上が可能となる。

【0042】

ポリウレタン樹脂 (A) と水酸基価が 20～500 で分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物 (B) とを反応させることなく混合する割合は、好ましくは (A) / (B) = 99 / 1～50 / 50 (固形分質量比) の範囲であり、より好ましくは (A) / (B) = 95 / 5～60 / 40 (固形分質量比) の範囲である。かかる範囲内であれば、水分散性を損なうことなく安定な粒子形成が可能となり、更に、分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物 (B) によりポリウレタン樹脂 (A) が可塑化され、その結果樹脂の凝集力が好適な範囲となり、低温で加工を行ったときの基材への密着性が向上する。

【0043】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物を調製する際、乳化時の微粒子形成、および脱溶剤後の水性ポリウレタン樹脂中に含まれる残存溶剤を極力減少ないしは無くすことを考慮すると、沸点 150℃以下の有機溶剤を使用することが望ましい。

かかる沸点が 150℃以下の有機溶媒として特に代表的なものを例示すると、例えば、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、アセトニトリル、クロロホルム、塩化メチレン等が挙げられ、これらの単独または混合溶媒も使用できる。この中でポリウレタン樹脂 (A) の溶解性の高い溶媒として特にアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエンを単独あるいは混合溶剤として用いることが好ましい。

【0044】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、そのままでも使用可能であるが、例えばアミノ樹脂、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、

オキサゾリン化合物、ポリイソシアネート化合物等の架橋剤を併用することにより、耐熱性、耐湿熱性、耐溶剤性、耐ブロッキング性等をより一層向上させることができる。かかる架橋剤の内、メラミン系架橋剤に代表されるアミノ樹脂、あるいはポリイソシアネート化合物が、耐湿熱性、耐溶剤性の向上に効果的であり、特に好ましい。これら架橋剤は単独使用でもよく、2種類以上の架橋剤を併用してもよい。また、適量の硬化促進剤を併用することは何ら差し支えない。

【0045】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物には、更に必要に応じて、耐ブロッキング性あるいは耐滑り性を改良するための無機系微粒子（コロイダルシリカ）、濡れ性を改良するためのエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アニオン系、ノニオン系の炭化水素系界面活性剤あるいはフッ素系界面活性剤、アセチレングリコール系のレベリング剤「サーフィノール」（エアープロダクツ社製）、あるいはBYK-348、346、345、341（BYK-Chemie GmbH製）に代表されるポリアルキレングリコール変性ポリシロキサンなどを併用しても差し支えない。特にアセチレングリコール系レベリング剤が好ましい。また、更に帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増粘剤等の助剤を配合して実用に供しても何ら差し支えない。

【0046】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、低温条件下においても造膜性に優れることから、インライン加工だけでなく、加熱による乾燥ができない屋外あるいは屋内での加工が可能となる。

更に、ポリエステル基材をはじめとして、例えば塩化ビニル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリウレタン等の各種プラスチック基材、繊維製品、合成皮革、人工皮革、或いはアルミニウム、鉄等の金属、紙、木質材料、ガラス等との密着性に優れ、その乾燥皮膜は耐水性、耐ブロッキング性にも優れることから、繊維や皮革基材の処理剤、水性コーティング剤、水性塗料、水性インキ、水性接着剤、あるいは集束剤等として広範囲の分野に利用可能であり極めて有用である。

【0047】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、一層、具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。以下において、「部」及び「%」は特に断りのない限り、全て質量基準であるものとする。

尚、本発明で用いた測定方法及び評価方法は、以下の通りである。

【0048】

〔造膜性の評価方法〕

実施例又は比較例で得られた水性ポリウレタン樹脂組成物を、直径65mmの金属シャーレ上に1g取り、次いで水4gを加え均一に希釈した試料を、温度5℃又は20℃で相対湿度50%の条件下で24時間乾燥させることで皮膜を作成し、得られた皮膜の表面状態を目視にて観測し、下記の3段階評価で表す。

○：均一な皮膜を形成した。

△：皮膜化するが皮膜に割れが発生した。

×：皮膜化せずに粉状になった。

【0049】

〔基材に対する密着性の評価方法（粘着テープ剥離試験方法）〕

1) 塗工液の調整方法

実施例又は比較例で得られた水性ポリウレタン樹脂組成物100部を水100部にて希釈した水溶液に、アクアネート100（日本ポリウレタン工業(株)製ポリイソシアネート化合物）を2部加え、均一に分散するように十分に攪拌し調整したものを塗工液とした。

2) コーティングフィルムの作成方法

基材フィルム上（PET：厚さ12 μ m、又はOPP：厚さ15 μ m）に乾燥時の膜厚が約0.3 μ mとなるように上記1)で調整した塗工液をバーコーターを用いて塗布して、80℃で60秒間、熱風乾燥機にて熱処理を行い、その後23℃、相対湿度65%にて2日間養生し、表面処理フィルムを得た。

評価に用いた基材フィルムの種類：

PET：ポリエチレンテレフタレート

OPP：二軸延伸されたPPフィルム

3) 基材に対する密着性の評価方法（粘着テープ剥離試験方法）

上記2) で得られた表面処理フィルム (PET、又はOPP) をニチバン(株) 製の24mm幅の粘着テープによる剥離試験を行い、下記の5段階評価で表す。

- 1: 接着力は非常に弱く、完全に剥離した。
- 2: 面積の50%以上剥離した。
- 3: 面積の10～50%剥離した。
- 4: 接着力はかなり強く、10%未満しか剥離しなかった。
- 5: 接着力は非常に強く、全く剥離しなかった。

【0050】

〔耐ブロッキング性の評価方法〕

上述の2) コーティングフィルムの作成方法で得られた表面処理フィルムの処理面同士を貼り合わせて、 100 g/cm^2 の荷重をかけて、 40°C 、相対湿度65%なる雰囲気中に24時間放置した後、該フィルムを剥がした時の粘着性を次の3段階評価で表す。

- : 全く粘着性が無く、造作なく剥離できた。
- △: 粘着性は多少あるが、塗布面には変化がない。
- ×: 何れかの塗布面に粘着による表面欠陥が生じていた。

【0051】

〔耐水性の評価方法〕

上述の2) コーティングフィルムの作成方法で得られた表面処理PETフィルムを 40°C の温水に24時間浸漬した後、ニチバン(株)製粘着テープによる剥離試験を行い、上述の3) 基材に対する密着性の評価方法(粘着テープ剥離試験方法)に定義された5段階評価で表す。

【0052】

〔高分子ポリエステルポリオール調整方法〕

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応容器中で窒素ガスを導入しながら、テレフタル酸830部、イソフタル酸830部、エチレングリコール374部、ネオペンチルグリコール598部及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込み $180\sim 230^\circ\text{C}$ で酸価が1以下になるまで 230°C で15時間重縮合反応を行い、水酸基価74.5、酸価0.2のポリエステルポリオールAを得た。

また、表 1 に記載した原料組成及び反応条件にて、同様にして重縮合反応を行い、水酸基価 56.0、酸価 0.1 のポリエステルポリオール C を得た。

また、温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応容器中で窒素ガスを導入しながら、テレフタル酸 664 部、イソフタル酸 631 部、1,4-ブタンジオール 472 部、ネオペンチルグリコール 447 部及びジブチル錫オキサイド 0.5 部を仕込み 180～230℃で 5 時間エステル化した後、酸価が 1 以下になるまで 230℃で 6 時間重縮合反応を行った。次いで 120℃まで冷却しアジピン酸 321 部、2,2'-ジメチロールプロピオン酸 268 部を加え、再び 170℃に昇温しこの温度で 20 時間反応させ、酸価 46.5、水酸基価 59.8 のカルボキシル基含有ポリエステルポリオール B を得た。ポリエステルポリオール A 及び C、カルボキシル基含有ポリエステルポリオール B の原料組成、及び特性値を表 1 にまとめた。

【0053】

【表 1】

| 表 1 : ポリエステルポリオールの原料の配合組成 | ポリエステルポリオール A | カルボキシル基含有ポリエステルポリオール B | ポリエステルポリオール C |
|---------------------------|---------------|------------------------|---------------|
| テレフタル酸 (部) | 830 | 664 | 332 |
| イソフタル酸 | 830 | 631 | |
| アジピン酸 | | 321 | 1168 |
| エチレングリコール (部) | 374 | | |
| 1,4-ブタンジオール | | 472 | |
| ネオペンチルグリコール | 598 | 447 | 599 |
| 1,6-ヘキサジオール | | | 679 |
| 2,2'-ジメチロールプロピオン酸 | | 268 | |
| ジカルボン酸のモル比 | | | |
| 芳香族／脂肪族 | 10/0 | 8/2 | 2/8 |
| 水酸基価 (mgKOH/g) | 74.5 | 59.8 | 56.0 |
| 酸価 (mgKOH/g) | 0.2 | 46.5 | 0.1 |
| 平均分子量 | 1500 | 1880 | 2000 |

【0054】

〔分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物の調整方法〕

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応容器中で窒素ガスを導入しながら、オルソフタル酸1660部、ジエチレングリコール1637部及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込み、180～230℃で酸価が1以下になるまで230℃で15時間重縮合反応を行い、水酸基価190、酸価0.3の芳香族ポリエステルポリオールDを得た。

また、表2に記載した原料組成及び反応条件にて、同様にして重縮合反応を行い、水酸基価205、酸価0.3の脂肪族ポリエステルポリオールEを得た。芳香族ポリエステルポリオールD及び脂肪族ポリエステルポリオールEの原料組成と特性値を表2にまとめた。

また、ビスフェノールA 1モルに対し、プロピレンオキサイド 2.8モルを付加させた芳香環を有する化合物（これを芳香族ポリエーテルポリオールFという）を得た。芳香族ポリエーテルポリオールFの水酸基価は282であった。

【0055】

【表2】

| 表2：ポリエステルポリオールの原料の配合組成 | 芳香族ポリエステルポリオールD | 脂肪族ポリエステルポリオールE |
|------------------------|-----------------|-----------------|
| オルソフタル酸 (部) | 1660 | |
| アジピン酸 | | 1460 |
| ジエチレングリコール (部) | 1637 | 1637 |
| 水酸基価 (mgKOH/g) | 190.0 | 205.0 |
| 酸価 (mgKOH/g) | 0.3 | 0.3 |

【0056】

《実施例1》

ポリエステルポリオールA1000部を減圧下、100℃で脱水し、その後80℃まで冷却後、メチルエチルケトン907部を加え、充分攪拌溶解させ、2,2'-ジメチロールプロピオン酸80部を加え、次いでイソホロンジイソシアネ

ート 281 部を加えて 75℃で 8 時間反応させ、ウレタン化工程を実施した。イソシアネート値が 0.05% 以下になったのを確認した後、50℃まで冷却し、芳香族ポリエステルポリオール D を 340 部加えて均一溶液とした後、トリエチルアミン 60 部加えて中和した後、水 6000 部を加えて水溶化した。

得られた透明な反応生成物を減圧下、40～60℃にてメチルエチルケトン除去した後、水を加えて濃度調節を行い、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の不揮発分 20% の安定な透明コロイド状水分散体を得た。得られた該水分散体の各温度での造膜性、及び表面処理フィルムの各種評価を行ったところ、表 3 に示したように、造膜性、基材に対する密着性、耐ブロッキング性、耐水性の何れも良好な評価結果であった。

【0057】

《実施例 2》

ポリエステルポリオール B 1000 部を減圧下、100℃で脱水し、その後 80℃まで冷却後、メチルエチルケトン 812 部を加え、充分攪拌溶解し、1,4-ブタンジオール 20 部を加え、次いでビスー（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン（水添 MDI）198 部を加えて 75℃で 8 時間反応させた。イソシアネート値が 0.05% 以下になったのを確認した後、50℃まで冷却し、芳香族ポリエステルポリオール D を 135 部を加えた後、トリエチルアミン 84 部加えて中和した後、水 6000 部を加えて水溶化した。

得られた透明な反応生成物を減圧下、40～60℃にてメチルエチルケトン除去した後、水を加えて濃度調節を行い、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の不揮発分 20% の安定な透明コロイド状水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例 1 と同様にして各種評価を行ったところ、表 3 に示したように、造膜性、基材に対する密着性、耐ブロッキング性、耐水性の何れも良好な評価結果であった。

【0058】

《実施例 3》

表 3 に示した如く、実施例 1 の芳香族ポリエステルポリオール D の代わりに、芳香族ポリエーテルポリオール F を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行い

、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の不揮発分20%の安定な透明コロイド状水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例1と同様にして各種評価を行ったところ、表3に示したように、造膜性、基材に対する密着性、耐ブロッキング性、耐水性の何れも良好な評価結果であった。

【0059】

《実施例4》

ポリエステルポリオールB1000部を減圧下、100℃で脱水し、その後80℃まで冷却後、メチルエチルケトン760部を加え充分攪拌溶解した後、ビスー(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(水添MDI)140部を加えて75℃で8時間反応させた。イソシアネート値が0.05%以下になったのを確認した後、50℃まで冷却し、芳香族ポリエステルポリオールDを127部加えた後、トリエチルアミン84部加えて中和した後、水6000部を加えて水溶化した。

得られた透明な反応生成物を減圧下、40～60℃にてメチルエチルケトン除去した後、水を加えて濃度調節を行い、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の不揮発分20%の安定な透明コロイド状水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例1と同様にして各種評価を行ったところ、表3に示したように、造膜性、基材に対する密着性、耐ブロッキング性、耐水性の何れも良好な評価結果であった。

【0060】

《比較例1》

ポリエステルポリオールC1000部を減圧下、100℃で脱水し、その後80℃まで冷却後、メチルエチルケトン897部を加え、充分攪拌溶解し、1,4-ブタンジオール20部と2,2'-ジメチロールプロピオン酸100部を加え、次いでイソホロンジイソシアネート226部を加えて75℃で8時間反応させた。イソシアネート値が0.05%以下になったのを確認した後、50℃まで冷却し、芳香族ポリエステルポリオールDを337部加えた後、トリエチルアミン75部加えて中和した後、水6000部を加えて水溶化した。

得られた透明な反応生成物を減圧下、40～60℃にてメチルエチルケトン

除去した後、水を加えて濃度調節を行い、不揮発分 20% の安定な透明コロイド状水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例 1 と同様にして各種評価を行ったところ、表 4-1 に示した如く、PET 基材への密着性、耐ブロッキング性が不十分であった。

【0061】

《比較例 2》

表 4-1 に示した如く、実施例 1 の芳香族ポリエステルポリオール D を使用しない以外は実施例 1 と同様の操作を行い、不揮発分 20% の安定な透明コロイド状水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例 1 と同様にして各種評価を行ったところ、表 4-1 に示した如く、5℃ 及び 20℃ での造膜性、及び OPP 基材への密着性が不十分であった。

【0062】

《比較例 3》

表 4-1 に示した如く、実施例 1 の芳香族ポリエステルポリオール D の添加量を 2042 部に変更する以外は実施例 1 と同様の操作を行ったが、芳香族ポリエステルポリオール D の添加量が多すぎるため、乳化分散ができなかった。

【0063】

《比較例 4》

表 4-2 に示した如く、実施例 1 の芳香族ポリエステルポリオール D の代わりに脂肪族ポリエステルポリオール E を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行ったが、ポリウレタン樹脂 (A) と脂肪族ポリエステルポリオール E との相溶性が悪いため、乳化分散ができなかった。

【0064】

《比較例 5》

表 4-2 に示した如く、実施例 1 の芳香族ポリエステルポリオール D の代わりに、ジエチレングリコールジメチルエーテルを使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、不揮発分 20% の安定な透明コロイド状水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例 1 と同様にして各種評価を行ったところ、表 4-2 に示した如く、耐ブロッキング性、及び耐水性が不十分であった。

【0065】

《比較例6》

ポリエステルポリオールA 1000部を減圧下、100℃で脱水し、その後80℃まで冷却後、メチルエチルケトン1651部を加え、充分攪拌溶解し、2,2'-ジメチロールプロピオン酸500部を加え、次いでイソホロンジイソシアネート977部を加えて75℃で12時間反応させた。イソシアネート値が0.05%以下になったのを確認した後、50℃まで冷却し、芳香族ポリエステルポリオールDを275部を加えた後、トリエチルアミン377部加えて中和した後、水20000部を加えて水溶化した。

得られた透明な反応生成物を減圧下、40～60℃にてメチルエチルケトンを除去した後、水を加えて濃度調節を行い、不揮発分15%の安定な透明な水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例1と同様にして各種評価を行ったところ、表4-2に示した如く、5℃での造膜性、PET基材への密着性、及び耐水性が不十分であった。

【0066】

【表 3】

| 表 3 : 実施例の評価結果 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| ポリウレタン樹脂 (A) | | | | |
| ポリエステルポリオールA (部) | 1000 | | 1000 | |
| ポリエステルポリオールB | | 1000 | | 1000 |
| ポリエステルポリオールC | | | | |
| 鎖伸長剤 | | | | |
| 2,2'-ジメチロールプロピオン酸(部) | 80 | | 80 | |
| 1,4-ブタンジオール | | 20 | | |
| 有機ポリイソシアネート化合物 | | | | |
| 水添MDI 注1) (部) | | 198 | | 140 |
| イソホキシイソシアネート | 281 | | 281 | |
| COOH基含有量 (質量%) | 2.0 | 3.1 | 2.0 | 3.1 |
| 化合物 (B) | | | | |
| 芳香族ポリエステルポリオールD | 340 | 135 | | 127 |
| 脂肪族ポリエステルポリオールE | | | | |
| 芳香族ポリエーテルポリオールF | | | 340 | |
| ポリウレタン樹脂(A)/化合物(B) (質量比) | 80/20 | 90/10 | 80/20 | 90/10 |
| 造膜性 5℃ | ○ | ○～△ | ○ | ○ |
| 20℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 粘着テープ剥離試験 | | | | |
| PET密着性 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| OPP密着性 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 耐ブロッキング性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐水性 | 5 | 5 | 5 | 5 |

【0067】

注1)水添MDI ; ビスー (4-イソシアナトシクロヘキシル) メタン

【0068】

【表 4】

| 表 4-1: 比較例の評価結果 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| ポリウレタン樹脂 (A) | | | |
| ポリエステルポリオールA (部) | | 1000 | 1000 |
| ポリエステルポリオールB | | | |
| ポリエステルポリオールC | 1000 | | |
| 鎖伸長剤 | | | |
| 2,2'-ジメチロールプロピオン酸(部) | 100 | 80 | 80 |
| 1,4-ブタンジオール | 20 | | |
| 有機ポリイソシアネート化合物 | | | |
| 水添MDI 注1) (部) | | | |
| イソホンジイソシアネート | 226 | 281 | 281 |
| COOH基含有量 (質量%) | 2.5 | 2.0 | 2.0 |
| 化合物 (B) | | | |
| 芳香族ポリエステルポリオールD | 337 | | 2042 |
| 脂肪族ポリエステルポリオールE | | | |
| ジエチレングリコールジメチルエーテル | | | |
| ポリウレタン樹脂(A)/化合物(B) (質量比) | 80/20 | 100/0 | 40/60 |
| 造膜性 5℃ | ○ | × | — |
| 20℃ | ○ | × | — |
| 粘着テープ剥離試験 | | | |
| PET密着性 | 2 | 5 | — |
| OPP密着性 | 5 | 1 | — |
| 耐ブロッキング性 | × | ○ | — |
| 耐水性 | 2 | 5 | — |

【0069】

【表 5】

| 表 4-2: 比較例の評価結果 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| ポリウレタン樹脂 (A) | | | |
| ポリエステルポリオールA (部) | 1000 | 1000 | 1000 |
| ポリエステルポリオールB | | | |
| ポリエステルポリオールC | | | |
| 鎖伸長剤 | | | |
| 2,2'-ジメチロールプロピオン酸(部) | 80 | 80 | 500 |
| 1,4-ブタンジオール | | | |
| 有機ポリイソシアネート化合物 | | | |
| 水添MDI 注1) (部) | | | |
| イソホロンジイソシアネート | 281 | 281 | 977 |
| COOH基含有量 (質量%) | 2.0 | 2.0 | 6.8 |
| 化合物 (B) | | | |
| 芳香族ポリエステルポリオールD | | | 275 |
| 脂肪族ポリエステルポリオールE | 340 | | |
| ジエチレングリコールジメチルエーテル | | 337 | |
| ポリウレタン樹脂(A)/化合物(B) (質量比) | 80/20 | 100/0 | 90/10 |
| 造膜性 5℃ | — | ○ | × |
| 20℃ | — | ○ | △ |
| 粘着テープ剥離試験 | | | |
| PET密着性 | — | 4 | 3 |
| OPP密着性 | — | 3 | 4 |
| 耐ブロッキング性 | — | × | △ |
| 耐水性 | — | 2 | 1 |

【0070】

【発明の効果】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、低温条件においても造膜性に優れることから、インライン加工だけでなく、加熱による乾燥ができない屋外及び屋内での加工が可能となる。更に、ポリエステル基材を始めとして、塩化ビニル、ナイロン、ポリオレフィン、ポリウレタン等の各種プラスチック基材、繊維製品、合成皮革、人工皮革、或いはアルミニウム、鉄等の金属、紙、木質材料、ガラス等、各種基材との密着性に優れ、その乾燥皮膜は耐水性、耐ブロッキング性にも優れることから、繊維・皮革基材の処理剤、水性コーティング剤、水性塗料、水性インキ、水性接着剤、あるいは集束剤等として幅広く用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温での造膜性に優れ、且つ基材への密着性と耐ブロッキング性にも優れ、特に水性コーティング剤や水性接着剤などのベース樹脂として有用な水性ポリウレタン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 水性ポリウレタン樹脂組成物が、芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝40／60～100／0モル比からなる酸成分とポリオール成分より構成される水酸基価が10～350の芳香族ポリエステルポリオール（a-1）と有機ポリイソシアネート化合物（a-2）と必要に応じて鎖伸長剤（a-3）を反応させて得られる固形分質量に対するイソシアネート基含有率が0.1質量％以下のポリウレタン樹脂（A）と、水酸基価が20～500で分子内に芳香環を有し実質的に水不溶性である化合物（B）とを、固形分質量比で（A）／（B）＝99／1～50／50の範囲で混合させ得られることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-150608 |
| 受付番号 | 50300885375 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成15年 5月29日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 5月28日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 5 0 6 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 8 6]

| | |
|----------|---------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 7 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号 |
| 氏 名 | 大日本インキ化学工業株式会社 |